

(19)日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1.)

(11)国際公開番号

WO 0 1 / 0 7 0 8 2 6

発行日 平成15年7月8日(2003.7.8)

(43)国際公開日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 F 2/18
2/44

識別記号

283/12

F I

C 0 8 F 2/18
2/44

283/12

B
C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 41 頁)

出願番号 特願2001-569026(P2001-569026)
(21)国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 2 1 8 2
(22)国際出願日 平成13年3月19日(2001.3.19)
(31)優先権主張番号 特願2000-78423(P2000-78423)
(32)優先日 平成12年3月21日(2000.3.21)
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(81)指定国 E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E, T R), J P, K R, N O, U S

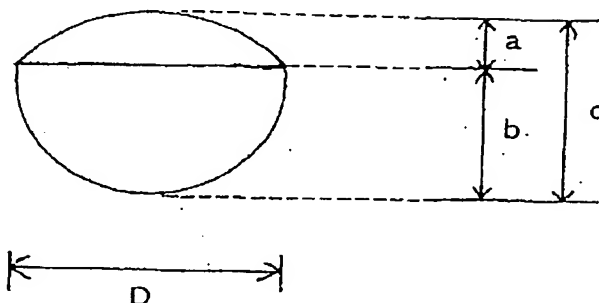
(71)出願人 積水化成成品工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号
(72)発明者 佐久間 到
滋賀県蒲生郡蒲生町宮川248-76
(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

(54)【発明の名称】 樹脂粒子およびその製造方法

(57)【要約】

本発明は、より高機能で、様々な使用目的に適した樹脂粒子およびその製造方法を提供することを課題とし、二つの曲面または一つの曲面と一つの平面とで形成され、両面の間に境界線を有し、この境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径をD、縦方向の最大高さをdとしたとき、式： $0.1 \mu\text{m} \leq D \leq 500 \mu\text{m}$
(I) $0.05 \leq d/D \leq 0.8$

(I I) を満たす樹脂粒子およびその製造方法を提供する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】二つの曲面または一つの曲面と一つの平面とで形成され、両面の間
に境界線を有し、この境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒
子径をD、縦方向の最大高さをdとしたとき、式：

$$0.1 \mu\text{m} \leq D \leq 500 \mu\text{m} \quad (\text{I})$$

$$0.05 \leq d/D \leq 0.8 \quad (\text{II})$$

を満たす樹脂粒子。

【請求項2】二つの曲面で形成され、これらの曲面が共に凸面である請求項1に
記載の樹脂粒子。

【請求項3】一つの曲面と一つの平面とで形成され、一つの曲面が凸面である請
求項1に記載の樹脂粒子。

【請求項4】二つの曲面で形成され、これらの曲面のうち、一方が凸面であり、
他方が凹面である請求項1に記載の樹脂粒子。

【請求項5】境界線を横方向としたときの側面図において、境界線から各面まで
の最大距離をそれぞれaおよびb（ただし、 $0 < a < b$ ）としたとき、式：

$$0.3 \leq d/D \leq 0.8 \quad (\text{III})$$

$$0 < a/b < 0.3 \quad (\text{IV})$$

を満たす請求項1、2または4に記載の樹脂粒子。

【請求項6】境界線を横方向としたときの側面図において、境界線から各面まで
の最大距離をそれぞれaおよびb（ただし、 $a = 0$ 、 $a < b$ ）としたとき、式：

$$0.3 \leq d/D \leq 0.8 \quad (\text{III})$$

$$a/b = 0 \quad (\text{IV}')$$

を満たす請求項3に記載の樹脂粒子。

【請求項7】境界線を横方向としたときの側面図において、境界線から各面まで
の最大距離をそれぞれaおよびb（ただし、 $0 < a \leq b$ ）としたとき、式：

$$0.1 \leq d/D \leq 0.8 \quad (\text{V})$$

$$0.3 \leq a/b \leq 1.0 \quad (\text{VI})$$

を満たす請求項1または2に記載の樹脂粒子。

【請求項8】水系懸濁重合により請求項1～7のいずれか1つに記載の樹脂粒子

を得ることを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項 9】架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー 100 重量部に、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、25℃における粘度が 10～100000 cSt である疎水性の液状化合物 5～200 重量部を混合溶解し、水系懸濁重合することを特徴とする請求項 8 に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 10】疎水性の液状化合物がポリシロキサンまたは炭化水素である請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】ポリシロキサンがジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサンおよびメチルフェニルポリシロキサンから選択される 1 種以上である請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】炭化水素が流動パラフィン、ポリブテンおよびポリイソブチレンから選択される 1 種以上である請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 13】水系懸濁重合の後、疎水性の液状化合物が除去される請求項 9～12 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】蒸留または、疎水性の液状化合物は溶解するが樹脂粒子は溶解しない溶剤で洗浄することにより、疎水性の液状化合物が除去される請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー 100 重量部に、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、かつ 25℃における粘度が 0.1～9 cSt である疎水性のフッ素系液状化合物 41～2000 重量部を混合溶解し、水系懸濁重合することを特徴とする請求項 8 に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 16】疎水性のフッ素系液状化合物が、1 気圧下で 25～200℃の沸点を有する請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】疎水性のフッ素系液状化合物が、水素原子の一部もしくは全部がフッ素で置換された飽和炭化水素またはエーテルであり、かつフッ素含有割合が 30～90 重量%である請求項 15 または 16 に記載の製造方法。

【請求項 18】疎水性のフッ素系液状化合物が、水系懸濁重合後に蒸留または乾燥によって除去される請求項 15～17 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 19】水系懸濁重合時に難水溶性の無機化合物を分散安定剤として使用

する請求項 8 ～ 18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】請求項 8 ～ 19 のいずれか 1 つに記載の製造方法により得られる樹脂粒子。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、LCDスプレー・銀塩フィルム用表面改質剤・磁気テープ用フィルム改質剤・感熱紙走行安定剤等の電子工業分野、レオロジーコントロール剤・インク・接着剤分野、抗原抗体反応検査用粒子等の医療分野、滑り剤等の化粧品分野、低収縮化剤・紙・歯科材料・樹脂改質剤等の一般工業分野の用途に適した、特定の形状を有する樹脂粒子およびその製造方法に関する。

背景技術

プラスチックの力学的性質を向上させたり、現像剤の荷電性を変化させたりしないでそのクリーニング特性を向上させたり、塗料の艶消し性、隠蔽性を向上させたり、化粧品の滑り性を向上させたりする等、多様な目的で様々な樹脂粒子が使用されている。

このような樹脂粒子は、粉碎法や乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法、分散重合法等によって製造されるため、通常、不定形な樹脂粒子や球状の樹脂粒子しか得られず、さらなる機能化が求められているような用途には十分に満足できるものではなかった。

例えば、特開平2-14222号公報では、乳化重合法による窪みを有する扁平状樹脂粒子が開示されている。しかしながら、この樹脂粒子は乳化重合法により製造されるため、1 μ m以上の大きさの扁平粒子を得ることは困難である。また、特開平3-234734号公報では、懸濁重合法による中空の非球状樹脂粒子が開示され、特開平5-317688号公報および米国特許第5559202号では懸濁重合法によるお椀状微粒子およびその製造方法が開示されている。また、特開平10-218950号および特開平10-217608号由来のWO98/34969号には、酸性基含有単量体およびこれに共重合可能な単量体を共重合することによるお椀型重合体粒子およびその製造方法が開示されている。

これら樹脂粒子は、球状粒子に比べて形状にそれほど顕著な特徴がみられないこと、また中空粒子であるため、強い散乱光を発すること、特定の樹脂組成のものしか得られないこと等から、求められる様々な機能を果たすには十分でなかった。

一方、特開昭63-117040号公報、特開平7-157672号公報では、板状粒子、円板状粒子およびそれらの製造方法が開示されている。これらの粒子は、樹脂粒子としては新規な形状であるものの、板状であるために、例えばタルク、マイカ等の従来の板状無機化合物と比べて、顕著な特徴は見られない。また、特殊な製造方法で製造されるため、工業レベルで生産し、使用することは困難であった。

このように、各適用分野で求められている高機能性や、様々な使用目的に適した樹脂粒子の開発が望まれていた。

本発明は、このような期待に応えるべくなされたものであり、高機能性や、様々な使用目的に適した新規な形状を有する樹脂粒子およびその製造方法を提供することを課題とするものである。

発明の開示

本発明者らは前記のような課題を解決すべく鋭意研究した結果、架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマーと、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、特定の粘度を有する疎水性の液状化合物を特定割合で混合溶解し、次いで水系懸濁重合させることにより、二つの曲面または一つの曲面と一つの平面とで形成され、両面の間に境界線を有するという新規な形状を有する樹脂粒子が得られることを見出した。しかも該樹脂粒子は、従来報告されているような半球形状、ラグビーボール形状、お椀形状、碁石形状の樹脂粒子に比べ、単位重量あたりの粒子数が多く、例えば、外用剤等に配合する場合は、少ない配合量で種々の効果を十分に発揮することを見出した。

かくして、本発明によれば、二つの曲面または一つの曲面と一つの平面とで形成され、両面の間に境界線を有し、この境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径をD、縦方向の最大高さをdとしたとき、式：

$$0.1 \mu\text{m} \leq D \leq 500 \mu\text{m} \quad (I)$$

$$0.05 \leq d/D \leq 0.8 \quad (II)$$

を満たす樹脂粒子が提供される。

また、本発明によれば、架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー100重量部に、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、25℃における粘度が

10～1000000 cSt である疎水性の液状化合物 5～200 重量部を混合溶解し、水系懸濁重合することを特徴とする樹脂粒子の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー 100 重量部に、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、かつ 25℃における粘度が 0.1～9 cSt である疎水性のフッ素系液状化合物 41～2000 重量部を混合溶解し、水系懸濁重合することを特徴とする樹脂粒子の製造方法が提供される。

発明の実施の形態

本発明の樹脂粒子は、二つの曲面または一つの曲面と一つの平面とから形成され、両面の間に境界線を有している。

なお、ここでいう曲面および平面は、通常、欠けや窪み等のない均一な面であるが、本発明の効果が認められる範囲内であれば、僅かに欠けや窪み等の不均一な部分が存在していてもかまわない。

また、境界線とは、電子顕微鏡写真等で樹脂粒子を観察したときに確認できるものであり、通常、その境界線の幅は粒子の最大高さの 1/10 程度以下のものをいう。したがって、境界線が部分的または全体的に丸みを帯びて明確に確認できないもの、または境界線が部分的に欠けて全体として不連続なものであっても、本発明の効果を奏するものであれば、境界線とする。

本発明の樹脂粒子を形成する二つの面の間の境界線を横方向とすると、この境界線を上方から見た平面図は円形または略円形となる。

具体的には、上記の境界線を挟んで両側に位置する二つの面の形状によって、本発明の樹脂粒子の形状は、次の三つのタイプに大別される。

すなわち、境界線を横方向として、樹脂粒子を側面から見たとき、一つの凸状の曲面が境界線を挟んで上方に現れ、もう一つの凸状の曲面が境界線を挟んで下方に現れるタイプ（以下、「タイプ A」という：図 1 参照）、一つの平面が境界線と一致し、一つの凸状の曲面が境界線の上方または下方に現れるタイプ（以下、「タイプ B」という：図 2 参照）、および一つの凸状の曲面と一つの凹状の曲面が、共に境界線を挟んで同一方向、例えば下方に現れるタイプ（以下、「タイプ C」という：図 3 参照）の三つに大別される。

より具体的には、本発明の樹脂粒子は、境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径をDとし、縦方向の最大高さをdとすると、次の式を満たすものが好ましい。

$$0.1 \mu\text{m} \leq D \leq 500 \mu\text{m} \quad (\text{I})$$

$$0.05 \leq d/D \leq 0.8 \quad (\text{I I})$$

また、本発明の樹脂粒子は、優れた滑り性、光散乱性、集光性等を示すという点で、

$$0.4 \leq d/D \leq 0.8 \quad (\text{I I}')$$

の式を満たすものがより好ましく、

$$0.5 \leq d/D \leq 0.6 \quad (\text{I I}''')$$

の式を満たすものがさらに好ましい。

また、本発明の樹脂粒子は、優れた付着性、固着性等を有するという点では、

$$0.05 \leq d/D < 0.4 \quad (\text{I I}''''')$$

の式を満たすものがより好ましく、

$$0.1 \leq d/D \leq 0.3 \quad (\text{I I}''''''')$$

の式を満たすものがさらに好ましい。

また、本発明の樹脂粒子は、その境界線を横方向としたときの側面図において、境界線から各面までの最大距離をそれぞれaおよびb（ただし、 $0 < a \leq b$ 「タイプA」、 $a = 0$ $a < b$ 「タイプB」、 $0 < a < b$ 「タイプC」）としたとき、aおよびbを調節することにより、球状樹脂粒子の特性と板状樹脂粒子の特性を持たせるように自由に制御することができる。

具体的には、本発明の樹脂粒子は、例えば、優れた付着性、固着性を示すという点では、

$$0 \leq a/b < 0.3 \quad (\text{I V})$$

の式を満たすものが好ましく、

$$0 \leq a/b < 0.2 \quad (\text{I V}')$$

の式を満たすものがより好ましく、

$$a/b = 0 \quad (\text{I V}''')$$

の式を満たすものが特に好ましい。

また、本発明の樹脂粒子が、より優れた滑り性を有するという点では、

$$0.3 \leq a/b \leq 1.0 \quad (VI)$$

の式を満たすものが好ましく、

$$0.5 \leq a/b \leq 1.0 \quad (VI')$$

の式を満たすものがより好ましく、

$$0.7 \leq a/b \leq 1.0 \quad (VI'')$$

の式を満たすものが特に好ましい。

これらの式を満たすものの中でも、タイプAおよびタイプBの樹脂粒子が、球状粒子の特性と板状粒子の特性をバランスよく発揮できるため特に好ましい。

さらに具体的には、本発明の樹脂粒子が、球状粒子の特性を示すと同時に、付着性、固着性を示すためには、次の式を満たすものがより好ましい。

$$0.3 \leq d/D \leq 0.8 \quad (III)$$

$$0 < a/b < 0.3 \quad (IV)$$

上記の目的のためには、次の式を満たす樹脂粒子がさらに好ましい。

$$0.4 \leq d/D \leq 0.6 \quad (III')$$

$$0 < a/b < 0.2 \quad (IV')$$

さらには、

$$0.4 \leq d/D \leq 0.6 \quad (III'')$$

$$a/b = 0 \quad (IV'')$$

であることが特に好ましい。

また、本発明の樹脂粒子が、球状粒子の特性を示すと同時に、より優れた光学特性を示し、適度な付着性と固着性およびより大きい比表面積を有するためには、二つの凸面で形成され、次の式を満たすものが好ましい。

$$0.1 \leq d/D \leq 0.8 \quad (V)$$

$$0.3 \leq a/b \leq 1.0 \quad (VI)$$

上記の目的のためには、次の式を満たす樹脂粒子がさらに好ましい。

$$0.2 \leq d/D \leq 0.5 \quad (V')$$

$$0.4 \leq a/b \leq 1.0 \quad (VI''')$$

上記の式 (I) と (II)、(III) と (IV)、(III) と (IV')

または(V)と(VI)のいずれをも満たさない樹脂粒子は、球状粒子あるいは板状粒子のいずれか一方の特性に近い特性を示し、本発明の目指す効果が得られ難くなるので好ましくない。

本発明の樹脂粒子の形状に基づく光散乱性、集光性等の光学特性は、樹脂粒子内部に空孔(ボイド)を有しないことが好ましい。

なお、D、a、bおよびdの各数値は、それぞれ電子顕微鏡もしくは光学顕微鏡またはそれに準じる方法で観察して、あるいはそれらの画像解析手法により測定ないしは算出して得られたものであり、その平均値は数平均値を意味する。

本発明の樹脂粒子をなす樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、ケトン・ホルムアルデヒド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素系樹脂、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリエーテル、ポリカーボネート、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ジエン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、芳香族ポリアミド、ポリフェニレン、ポリキシリレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、シリコン樹脂等の熱可塑性樹脂、天然ゴム系樹脂、セルロース系樹脂、タンパク質系樹脂等の天然系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、あるいはそれらの共重合体が好ましい。

本発明の樹脂粒子は、例えば水系懸濁重合により得られる。具体的には、架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー(以下、「ビニルモノマー」と略称する)100重量部に、このビニルモノマーと共重合性を有さず、25℃における粘度が10~100000cStである疎水性の液状化合物(以下、「液状化合物」と略称する)5~200重量部を混合溶解し、次いで水系懸濁重合することにより得られる。

この方法によれば、特別な製造装置を必要とせず、幅広い樹脂種のものを安価で容易に製造することができ、さらにその形状を容易に制御することもできる。

本発明の方法で用いられるビニルモノマーとしては、後記の液状化合物に溶解

するが、液状化合物とは重合反応あるいは架橋反応しないものであればよい。そのようなビニルモノマーとしては、例えばスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸エステル系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロフルフリル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル系単量体；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ネオデカン酸ビニル等のビニルエステル系単量体；*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド等の*N*-アルキル置換アクリルアミド系単量体；アクリロニトリル、（メタ）アクリロニトリル等のニトリル系単量体などのように、分子中にビニル基を一個有する単官能性の疎水性ビニルモノマーあるいは、それらのハロゲン（例えば、フッ素、臭素、塩素）置換体等が挙げられる。ビニルモノマーは、これらの中から目的に応じて適宜選択され、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

本発明の方法で用いられる液状化合物は、25℃における粘度が10～1000000cStであり、ビニルモノマーとの共重合性を有さないものであるが、中でもビニルモノマー中に存在する官能基と架橋反応しないものが好ましく、さらには懸濁重合反応の媒体である水と反応せず、かつ水により変質しないものが好ましい。

このような液状化合物としては、ジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のポリシロキサンや、流動パラフィン、ポリブテン、ポリイソブチレン等の炭化水素などが挙げられる。具体的には、例えばパラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、脂環式炭化水素のような炭化水素類、あるいは液状ポリプロピレン、液状ポリブテン、液状

ポリイソブチレン等の炭化水素系の液状ポリマー、シロキサン結合を有する液状のポリシロキサン類が挙げられ、これらの中でも、25℃における粘度が50～100000 cStであるノルマルパラフィン、イソパラフィン、単環シクロパラフィン、二環シクロパラフィン、液状ポリプロピレン、液状ポリブテン、液状ポリイソブチレン、あるいは25℃における粘度が20～1000000 cStであるオルガノポリシロキサンが好ましい。これらの中でも25℃における粘度が50～100000 cStである流動パラフィン、水素添加ポリブテン、水素添加ポリイソブチレン、あるいは25℃における粘度が20～1000000 cStであるジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサンがさらに好ましい。これらの液状化合物は単独で、または2種以上を組合わせて用いることができる。

本発明の樹脂粒子は、ビニルモノマー100重量部と、液状化合物5～200重量部とを混合溶解した後、水系懸濁重合反応に付すことにより製造することができる。

なお、本発明の方法においては、懸濁重合を行う際に、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、通常、懸濁重合に用いられる油溶性の過氧化物系あるいはアゾ系のものが用いられ、具体的には例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンヒドロパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等の過氧化物系重合開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3-ジメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-イソプロピルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、

ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。これらの重合開始剤の中でも、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などが、本発明の水系懸濁重合に適した半減期をもっており、好ましい。

重合開始剤は、ビニルモノマー100重量部に対して、0.01~20重量部程度に加えるのが好ましく、0.1~10重量部加えるのがさらに好ましい。

また、本発明の方法における水系懸濁重合では、懸濁粒子の安定化を図るために、ビニルモノマーと液状化合物の混合物（以下、「モノマー組成物」という）100重量部に対して、水100~1000重量部を分散媒体として使用し、分散安定剤を分散媒体に添加するのが好ましい。

分散安定剤としては、例えば水溶性有機高分子化合物、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸塩、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸亜鉛等のピロリン酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、コロイダルシリカ等の難水溶性無機化合物が挙げられる。これらの中でも、第三リン酸カルシウム、コロイダルシリカや複分解生成法によるピロリン酸マグネシウムやピロリン酸カルシウムを使用すると、本発明の樹脂粒子が安定して得られるという点で好ましい。

これらの分散安定剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられ、その添加量は、通常、モノマー組成物100重量部に対して、0.5~20重量部程度であるが、得られる樹脂粒子の粒子径と重合時の分散安定性を考慮して、その種類や使用量を適宜選定することができる。

また、本発明では、分散安定剤に加えて、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の界面活性剤を併用してもよい。

アニオン性界面活性剤としては、例えばオレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリ等の脂肪酸油、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼ

ンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等が挙げられる。

カチオン性界面活性剤としては、例えばラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

両性イオン性界面活性剤としては、例えばラウリルジメチルアミノオキサイド等が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられ、その添加量は、通常、水100重量部に対して0.001~0.2重量部程度であるが、得られる樹脂粒子の粒子径と重合時の分散安定性を考慮して、その種類や使用量を適宜選定することができる。

本発明の水系懸濁重合は、例えば、分散媒体中にモノマー組成物を直接添加し、プロペラ翼等の攪拌力による方法、ローターとステーターから構成される高剪断力を利用する分散機である一般的なホモミキサーによる方法、あるいは超音波分散機による方法等により、モノマー組成物の液滴を分散媒体中に分散させて行われる。

得られる樹脂粒子の粒子径を揃えるには、マイクロフレイダイザー、ナノマイザー等の液滴相互の衝突や器壁への衝突力を利用した高圧型分散機を用いるか、MPG（マイクロポーラスガラス）多孔膜を通してビニルモノマーを分散媒体中に圧入する等の方法が好適である。

次いで、モノマー組成物が球状の液滴として分散された分散媒体を、加熱することにより水系懸濁重合が行われる。なお、重合中に、モノマー滴の浮上や重合

により生成した樹脂粒子の沈降を防止する程度に、緩い攪拌を行うのが好ましい。
。

水系懸濁重合の反応温度は、通常、30～100℃が好ましく、40～80℃がさらに好ましい。反応時間は、通常、0.1～10時間程度である。

重合反応終了後、必要に応じて、分散安定剤を塩酸等により分解したのち、樹脂粒子を吸引濾過、遠心分離、遠心濾過等の操作により分散媒体から単離する。得られた樹脂粒子の含水ケーキをさらに水洗し、乾燥して目的の樹脂粒子を得る。
。

このようにして得られた樹脂粒子が、液状化合物を含んでいる場合、液状化合物を除去するのが好ましい。

具体的には、得られた混合物を蒸留するか、あるいは液状化合物は溶解するが樹脂粒子は溶解しない溶剤で洗浄するなどして、液状化合物を除去することができる。

液状化合物が、蒸留で除去できるような流動パラフィンである場合には、重合終了後のスラリーをそのまま加熱して、蒸留、減圧蒸留、水蒸気蒸留する方法または分散媒体から分離した樹脂粒子を水などに分散させて蒸留する方法が好ましい。

液状化合物が、ポリシロキサンやポリブテンのような蒸留によって除去し難いもの場合には、適当な溶剤で洗浄して除去するのが好ましい。そのような溶剤としては、液状化合物の種類や樹脂粒子の種類にもよるが、一般的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等の低級アルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の低級炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類等が使用される。

このような操作を必要に応じて繰り返すことにより、精製された樹脂粒子が得られる。

本発明の方法によれば、架橋剤は使用しないため、得られる樹脂粒子は非架橋体であるが、重合終了後、あるいは乾燥後の樹脂粒子に対して架橋操作を行うことにより、架橋粒子として得ることも可能である。

例えば、ビニルモノマーとして、グリシジル基を持つモノマーであるグリシジ

ルメタクリレート等を共重合させて樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を有機溶剤中でエチレンジアミンやフェニルジアミン等のジアミン類を作用させて架橋させることができる。

得られる樹脂粒子の粒子径は、ビニルモノマーと水との混合条件、分散安定剤等の添加量、攪拌条件または分散条件などにより適宜調整できるが、一般に直径は $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、 $0.2 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

得られる樹脂粒子の形状は、ビニルモノマーや液状化合物の種類および使用割合、重合反応の速度ならびに樹脂粒子の粒子径によって左右されるが、中でも液状化合物の使用割合によって、 d/D は大きく左右される。

具体的には、ビニルモノマー100重量部に対し、液状化合物5～40重量部、好ましくは10～35重量部とを混合溶解し、水系懸濁重合することにより $0.4 \leq d/D \leq 0.8$ を満たす樹脂粒子が得られやすく、ビニルモノマー100重量部に対し、液状化合物50～200重量部、好ましくは55～180重量部とを混合溶解し、水系懸濁重合することにより、 $0.05 \leq d/D < 0.4$ を満たす樹脂粒子が得られやすい。

また、ビニルモノマーとして、ポリマー比重が1.1以下になるようなスチレンやピバリン酸ビニル等の低比重のものをを用い、液状化合物としてジメチルポリシロキサンや流動パラフィンを用い、前者100重量部に対して、後者を5～20重量部用いるとタイプCの樹脂粒子が得られやすい。また、上記のような液状化合物をビニルモノマー100重量部に対して20重量部より多く用いるとタイプAの樹脂粒子が得られやすい。

さらに例えば、ビニルモノマーとして、ポリマー比重が1.1を超えるメタクリレート系モノマーを用い、このビニルモノマー100重量部に対して液状化合物を5～13重量部用いると、タイプBの樹脂粒子が得られやすい。また、上記のようなビニルモノマー100重量部に対して、液状化合物を13重量部以上用いると、タイプAの樹脂粒子が得られやすい。

また、本発明のもう一つの方法は、架橋剤の不存在下で、ビニルモノマー100重量部に、ビニルモノマーと共重合性を有さず、 25°C における粘度が $0.1 \sim 9 \text{ cSt}$ 未満である疎水性のフッ素系液状化合物（以下、「フッ素系液状化合

物」と略称する) 41~2000重量部を混合溶解し、水系懸濁重合することにより得られる。

ビニルモノマーとしては、後記のフッ素系液状化合物を均一に溶解するが、この化合物とは重合反応または架橋反応しないものであればよい。そのような重合性ビニルモノマーとしては、上記と同様のものが挙げられる。

本発明の方法で用いられるフッ素系液状化合物としては、ビニルモノマーと共重合反応せず、25℃における粘度が0.1~9cSt未満である。そして、ビニルモノマー中に存在する官能基と懸濁重合中に架橋反応しないものであり、さらには懸濁重合反応の媒体である水と反応したり、水に溶解したりせず、かつ水により変質しないものが好ましい。

このようなフッ素系液状化合物としては、例えば、水素原子の一部または全てがフッ素で置換された液状の炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ニトロ炭化水素類、アミン類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、酸類等の有機化合物が挙げられる。

これらの有機化合物の中でも、沸点が1気圧下で25~200℃、殊に50~150℃であるフッ素系化合物は、高圧重合設備等を使用することなく樹脂粒子を製造でき、しかも重合反応後にフッ素系液状化合物が容易に除去され、樹脂粒子中におけるフッ素系液状化合物の残留を極力抑えることができるので好ましい。

さらに、フッ素系液状化合物の中でも、水素原子の一部または全てがフッ素で置換された飽和炭化水素またはエーテルは、幅広い樹脂種について、所望する形状を有する樹脂粒子が得られやすいという点で好ましい。なお、このようなフッ素系液状化合物におけるフッ素含有割合は、30~90重量%程度であり、40~80重量%程度が好ましい。

このようなフッ素系液状化合物としては、特に限定されないが、例えばパーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン、ヘプタフルオロシクロペンタン、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、プロピルパーフルオロブチルエーテル、ブチルパーフルオロブチルエーテル等が挙げられる。

これらのフッ素系液状化合物は、低粘度であり、取り板い性やビニルモノマーへの混合溶解性に優れ、しかも樹脂粒子製造後の重合反応設備の洗浄も容易に行うことができるので好ましい。

なお、フッ素系液状化合物は、本発明の効果を妨げない範囲で、水に不溶性で、かつ、ビニルモノマーやフッ素系液状化合物に対して非反応性の一般的な有機溶剤、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶剤、あるいはジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤等と併用することができる。

本発明のもう一つの方法における水系懸濁重合は、前記と同様に行われ、前記と同様の分散安定剤を用いてもよい。

なお、反応時間は、通常、0.1～20時間程度である。また、フッ素系液状化合物またはビニルモノマーの沸点が重合温度付近にあるとき、あるいは重合温度以下にあるときには、オートクレープ等の耐圧重合設備を使用して、フッ素系液状化合物やビニルモノマーが揮散しないように密閉下または加圧下で重合させるのが好ましい。

重合反応終了後、樹脂粒子を得る工程は上記の通りである。

樹脂粒子中に混在しているフッ素系液状化合物は、例えば常圧蒸留、減圧蒸留、水蒸気蒸留、気体バブリング処理、減圧処理、加熱処理などの簡単な操作により樹脂粒子から容易に分離・除去できる。具体的には、重合後のスラリーを常圧下もしくは減圧下でそのまま蒸留する方法、水蒸気で蒸留する方法、または樹脂粒子を分散媒体から分離した後、常圧もしくは減圧下にて乾燥する方法などにより、フッ素系液状化合物を簡単に除去することができる。

本発明のもう一つの方法で得られる樹脂粒子の形状は、ビニルモノマーやフッ素系液状化合物の種類および使用割合、重合反応の速度ならびに樹脂粒子の粒子径によって左右されるが、中でも特にフッ素系液状化合物の使用割合によって、 d/D は大きく左右され、フッ素系液状化合物の割合が多い程、 d/D は小さな値となる。

具体的には、ビニルモノマー100重量部に対し、フッ素系液状化合物41～22.0重量部、好ましくは50～200重量部を使用した場合には $0.4 \leq d/D$

$D \leq 0.8$ を満たす樹脂粒子が得られやすく、ビニルモノマー100重量部に対して、フッ素系液状化合物を250～2000重量部、好ましくは300～1800重量部使用した場合には $0.05 \leq d/D < 0.4$ を満たす樹脂粒子が得られやすい。

また、樹脂粒子の粒子径Dは、モノマー組成物と水性媒体との混合条件、分散安定剤等の添加割合、攪拌条件、分散条件等をコントロールすることによって適宜調節することができる。

樹脂粒子の粒子径Dは用途に応じて適宜決定され、本発明のもう一つの方法によれば $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内で調節することが可能である。

以上、本発明の樹脂粒子は、少なくとも一方の面が球面であるため、通常の円板状粒子や扁平状粒子、板状粒子、境界線のないお椀状粒子、断面馬蹄状の粒子には見られない球状粒子の特性、例えば、優れた光散乱性、集光性等の光学特性や滑り性等の摩擦特性を有している。その上、もう一方の面が平面あるいは曲率半径がより大きな曲面であるため、通常の球状粒子にはない特性、例えば、優れた付着性あるいは固着性をも有している。

また、本発明の樹脂粒子は、2つの面から構成されるため、比表面積が大きく、表面反応性や機能性物質等の担持能力が増大している。また、非球状であるため、従来の球状粒子では期待できなかった独特の光学特性を有するばかりでなく、表面改質等による化学特性の向上や、流動性等の物理特性の向上も兼ね備えている。

また、本発明の樹脂粒子は境界線を有しているため、従来報告されているような境界線のない非球状樹脂粒子（例えば、半球形状、ラグビーボール形状、お椀形状、碁石形状）に比べて、単位重量あたりの粒子数が多くなる。そのため、例えば本発明の樹脂粒子を外用剤に配合する場合は、少ない配合量で十分な効果を発揮することができる。具体的には、タイプAの樹脂粒子は、類似形状である境界線のない碁石形状の粒子に比べて、より優れた光学特性を発揮する。また、タイプBの樹脂粒子は、類似形状である境界線のない半球形状の粒子に比べて、より優れた付着性を発揮する。また、タイプCの樹脂粒子は、類似形状である境界線のないお椀形状の粒子に比べて、比表面積が大きく、より優れた機能性物質の

担持能力および光学特性を発揮する。

以上のとおり、本発明の樹脂粒子は、電子工業分野、接着剤分野、医療分野、化粧品分野および一般工業分野で好適に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例 1

水200gに対し、複分解法でピロリン酸マグネシウム20gを生成させた分散媒体を500mlセパラブルフラスコに入れ、これにラウリル硫酸ナトリウム0.25gを溶解した。これとは別に、メチルメタクリレート(MMA)90g、ジメチルポリシロキサン[粘度1000cSt(25℃)]10gおよび2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.3gを均一に混合溶解してなるモノマー組成物を、上記の分散媒に加えた。この混合物をホモミキサー(IKA社製 ULTRA TURRAX T-25)にて10000rpmで約10秒間微分散した。フラスコに攪拌翼、温度計および冷却器を取り付け、60℃の水浴中に設置した。フラスコ内を窒素ガスで十分に置換した後、攪拌速度200rpmで10時間加熱を継続し、重合反応を行った。

重合反応が終了したことを確認した後、反応液を冷却し、スラリーのpHが2程度になるまで塩酸を添加して分散剤を分解した。濾紙を用いたブフナー漏斗で粒子を吸引濾過し、1.2リットルのイオン交換水で洗浄して分散剤を除去した。吸引濾過後の脱水ケーキを乾燥した後、シクロヘキサンに分散し、吸引濾過を数回繰り返して、目的の樹脂粒子を得、電子顕微鏡でその形状を観察し、写真撮影した。

この樹脂粒子は、電子顕微鏡写真(図4)に示されるように、一つの面が平面でタイプBに分類される形状を有していた。

写真の中から粒子50個を任意に選び、粒子の直径を測定して、数平均の中心粒子径を算出した。さらに、中心粒子径の上下30%の範囲に属する粒子20個について、境界線を横方向にしたときの粒子の直径D、粒子の最大厚みd、なら

びに境界線から各面への最大距離 a および b を測定し、 d/D および a/b の平均値を算出して、次の結果を得た。

$$D = 6.2 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.54$$

$$a/b = 0$$

実施例 2

ジメチルポリシロキサンを粘度 10 cSt (25°C) のものに代えた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、電子顕微鏡写真 (図 5) に示されるように、二つの凸状曲面で形成され、タイプ A に分類される形状を有しており、その D 、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 5.5 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.77$$

$$a/b = 0.19$$

実施例 3

ジメチルポリシロキサンを流動パラフィン [粘度 130 cSt (25°C)] に代えた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子は二つの凸状曲面で形成され、タイプ A に分類される形状を有しており、その D 、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 5.9 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.60$$

$$a/b = 0.28$$

実施例 4

ジメチルポリシロキサンを水添ポリブテン [粘度 1000 cSt (25°C)] に代えた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子は二つの凸状曲面で形成され、タイプ A に分類される形状を有しており、その D 、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 7.4 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.67$$

$$a/b = 0.13$$

実施例 5

MMAをスチレン80gに代え、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)の量を2.0gに、ジメチルポリシロキサンを20gに変えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子は、電子顕微鏡写真(図6)に示されるように、凸状曲面と凹状曲面で形成され、タイプCに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 11.8 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.66$$

$$a/b = 0.13$$

実施例 6

スチレンをピバリン酸ビニルに代え、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)の量を0.3gに変えた以外は、実施例5と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子は、凸状曲面と凹状曲面で形成され、タイプCに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 8.5 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.46$$

$$a/b = 0.15$$

実施例 7.

ピロリン酸マグネシウムが分散した分散媒体200gを第三リン酸カルシウム10%分散液100gと脱イオン水100gとからなる分散液に代え、MMAの量を80gに、ジメチルポリシロキサンの量を20gに変えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子は、二つの凸状曲面から形成され、タイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 7.1 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.55$$

$$a/b = 0.15$$

実施例 8

MMAの量を80gに、ジメチルポリシロキサンを20gに変えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子は、電子顕微鏡写真(図7)に示されるように、二つの凸状曲面で形成され、タイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 4.5 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.52$$

$$a/b = 0.72$$

実施例 9

ジメチルポリシロキサンを粘度100cSt(25℃)のものに代えた以外は、実施例8と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子は、タイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 4.8 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.58$$

$$a/b = 0.75$$

実施例 10

ジメチルポリシロキサンをメチルフェニルポリシロキサン[粘度100cSt(25℃)]に代えた以外は、実施例8と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子はタイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 6.5 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.53$$

$$a/b = 0.88$$

実施例 11

ジメチルポリシロキサンをメチルヒドロジェンポリシロキサン[粘度20cSt(25℃)]に代えた以外は、実施例8と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子はタイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D およ

び a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 4.5 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.53$$

$$a/b = 0.55$$

実施例 12

ジメチルポリシロキサンを粘度 100 万 cSt (25℃) のものに代えた以外は、実施例 8 と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子はタイプ A に分類される形状を有しており、その D 、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 5.0 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.40$$

$$a/b = 0.44$$

実施例 13

ジメチルポリシロキサンを流動パラフィン [粘度 100 cSt (25℃)] に代えた以外は、実施例 8 と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子はタイプ A に分類される形状を有しており、その D 、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 7.3 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.65$$

$$a/b = 0.67$$

実施例 14

ジメチルポリシロキサンを水添ポリブテン [粘度 1000 cSt (25℃)] に代えた以外は、実施例 8 と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子はタイプ A に分類される形状を有しており、その D 、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 11.3 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.75$$

$$a/b = 0.98$$

実施例 15

MMAをトリフルオロエチルメタクリレートに代えた以外は、実施例8と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子はタイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 10.1 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.60$$

$$a/b = 0.93$$

実施例16

MMAをスチレンに代え、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)の量を2.0gに変えた以外は、実施例8と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子はタイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 5.5 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.50$$

$$a/b = 0.93$$

実施例17

ホモミキサーをIKA社製の「ULTRA TARRAX T-25」から特殊機化工業社製の「TKホモミキサー」に代え、回転数を500rpmとした以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子はタイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 105 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.46$$

$$a/b = 0.80$$

実施例18

ホモミキサーの回転数を20000rpmに変えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。

この樹脂粒子はタイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 0.8 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.63$$

$$a/b = 0.72$$

比較例 1

ジメチルポリシロキサンを粘度 0.65 cSt (25°C) のものに代えた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、平均粒子径が $14.3 \mu\text{m}$ の球状粒子であった。

比較例 2

MMA の量を 99.5 g に、ジメチルポリシロキサンの量を 0.5 g に変えた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、平均粒子径が $8.1 \mu\text{m}$ の球状粒子であった。

比較例 3

ジメチルポリシロキサンを粘度 0.65 cSt (25°C) のものに代えた以外は、実施例 8 と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、平均粒子径が $5.5 \mu\text{m}$ の球状粒子であった。

比較例 4

MMA の量を 30 g に、ジメチルポリシロキサンを流動パラフィン [粘度 130 cSt (25°C)] 70 g に変えた以外は、実施例 8 と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、平均粒子径が $18.3 \mu\text{m}$ で、二つの曲面の境界線が明確でない椀状をした粒子であった。

比較例 5

MMA の量を 72 g に変え、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート 8 g を用いた以外は、実施例 13 と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、平均粒子径が $6.8 \mu\text{m}$ のやや歪な球状粒子であった。

比較例 6

MMA の量を 20 g に、ジメチルポリシロキサンの量を 80 g に変えた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、平均粒子径が $35 \mu\text{m}$ の歪な形状の粒子であった。

実施例 19

ピロリン酸マグネシウムの量を5 gに、ラウリル硫酸ナトリウムの量を0.04 gに変えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、タイプBに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 14.4 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.62$$

$$a/b = 0$$

実施例20

MMAの量を50 gに、ジメチルポリシロキサンを50 gに変えた以外は、実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は、タイプAに分類される形状を有しており、そのD、 d/D および a/b の値はそれぞれ次の通りであった。

$$D = 1.2 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.15$$

$$a/b = 0.65$$

実施例21

水200 gに対し、分散安定剤として複分解法でピロリン酸マグネシウム5 gを生成させた分散媒体を500 mlセパラブルフラスコに入れ、攪拌下に、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム0.04 gを加えて溶解させた。

これとは別に、スチレン50 g、液状化合物としてエチルパーフルオロブチルエーテル [$\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、粘度0.4 cSt (25℃)、表面張力13.6 dynes/cm (25℃)、密度1.43 g/ml (25℃)、沸点78℃、フッ素含有割合64.8重量%] 50 gおよび重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 4.0 gを均一に混合溶解してなるモノマー組成物を、上記の分散媒体に加えた。この混合物をホモミキサー (IKA社製 ULTRA TURRAX T-25) にて8000 rpmで約10秒間微分散した。フラスコに攪拌翼、温度計および環流冷却器を取り付け、60℃の水浴中に設置した。フラスコ内を窒素ガスで十分に置換した後、攪拌速度200 rpmで20時間加熱を継続し、重合反応を行った。

重合反応が終了したことを確認した後、反応液を冷却し、スラリーのpHが2程度になるまで塩酸を添加して分散剤を分解した。濾紙を用いたブフナー漏斗で粒子を吸引濾過し、1.2リットルのイオン交換水で洗浄して分散剤を除去した。洗浄後の脱水ケーキを50℃のオープンにて常圧で10時間乾燥して目的の樹脂粒子を得た。なお、液状化合物は上記の乾燥操作により容易に除去することができた。

この樹脂粒子の D 、 d/D 、 a/b をそれぞれ算出したところ、次の結果を得た。

$$D = 15.3 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.52$$

$$a/b = 0$$

得られた樹脂粒子はタイプBに分類されるものであった。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図8に示す。

実施例22

ホモキサナーの回転数を25000rpmに変更した以外は、実施例21と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の D 、 d/D 、 a/b をそれぞれ算出したところ、次の結果を得た。

$$D = 3.3 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.55$$

$$a/b = 0$$

得られた樹脂粒子はタイプBに分類されるものであった。

実施例23

ホモキサナーを使用せずに、モノマー組成物を分散媒体に添加し、フラスコ攪拌翼の回転数を50rpmに変更した以外は、実施例21と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の D 、 d/D 、 a/b をそれぞれ算出したところ、次の結果を得た。

$$D = 420 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.51$$

$$a/b = 0$$

得られた樹脂粒子はタイプBに分類されるものであった。

実施例 2 4

分散媒体を水100gと第三リン酸カルシウムの10%分散液100gとの混合物に変更した以外は、実施例21と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の D 、 d/D 、 a/b をそれぞれ算出したところ、次の結果を得た。

$$D = 9.2 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.57$$

$$a/b = 0$$

得られた樹脂粒子はタイプBに分類されるものであった。

実施例 2 5

スチレンの量を30gに、エチルパーフルオロブチルエーテルの量を70gに変更した以外は、実施例21と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の D 、 d/D 、 a/b をそれぞれ算出したところ、次の結果を得た。

$$D = 10.3 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.41$$

$$a/b = 0.86$$

得られた樹脂粒子はタイプAに分類されるものであった。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図9に示す。

実施例 2 6

スチレンをトリフルオロエチルメタクリレートに、エチルパーフルオロブチルエーテルをパーフルオロオクタン [C_8F_{18} 、粘度 0.7 cSt (25°C)、表面張力 15 dynes/cm (25°C)、密度 1.76 g/ml (25°C)、沸点 102°C 、フッ素含有割合78重量%]に代え、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)の量を0.3gに変更した以外は、実施例21と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の D 、 d/D 、 a/b をそれぞれ算出したところ、次の結果を得た。

$$D = 8.3 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.55$$

$$a/b = 0.80$$

得られた樹脂粒子はタイプCに分類されるものであった。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図10に示す。

実施例27

トリフルオロエチルメタクリレートの量を30gに、パーフルオロオクタンの量を70gに変更した以外は、実施例26と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の D 、 d/D 、 a/b をそれぞれ算出したところ、次の結果を得た。

$$D = 10.3 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.28$$

$$a/b = 0.83$$

得られた樹脂粒子はタイプAに分類されるものであった。この樹脂粒子の電子顕微鏡写真を図11に示す。

実施例28

トリフルオロエチルメタクリレートの量を10gに、パーフルオロオクタンの量を90gに変更した以外は、実施例26と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子の D 、 d/D 、 a/b をそれぞれ算出したところ、次の結果を得た。

$$D = 2.5 \mu\text{m}$$

$$d/D = 0.18$$

$$a/b = 0.75$$

得られた樹脂粒子はタイプAに分類されるものであった。

比較例7

スチレンの量を80gに、エチルパーフルオロブチルエーテルの量を20gに変更した以外は、実施例20と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は平均粒子径が $22.5 \mu\text{m}$ の複数個の窪みを有する樹脂粒子であった。

比較例8

エチルパーフルオロブチルエーテルを、 25°C における粘度が 0.65 cSt の n -ヘキサンに代えた以外は、実施例19と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子は平均粒子径が $28.1 \mu\text{m}$ の多孔質の粒子であった。

比較例9

トリフルオロエチルメタクリレートの量を3gに、パーフルオロオクタンの量

を97gに変更した以外は、実施例26と同様に実施したが、樹脂粒子を得ることはできなかった。

発明の効果

本発明によれば、電子工業分野、接着剤分野、医療分野、化粧品分野および一般工業分野等の広範な分野に適応できる、特殊な形状を有する樹脂粒子が提供される。また、本発明によれば、前記の樹脂粒子を簡便に製造することのできる製造方法が提供され、特に、疎水性のフッ素系液状有機化合物を使用することにより、樹脂粒子製造時の液状化合物の取り扱い作業性、重合性ビニルモノマーへの溶解性および重合設備の洗浄作業性を向上させることができ、溶剤洗浄等の煩雑な手段によることなく、蒸留や乾燥等の簡単な方法によって液状化合物を樹脂粒子から除去することができ、樹脂粒子の品質をも向上させる。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の方法で得られる樹脂粒子のうち、タイプAに分類されるものの模式図である。

図2は、本発明の方法で得られる樹脂粒子のうち、タイプBに分類されるものの模式図である。

図3は、本発明の方法で得られる樹脂粒子のうち、タイプCに分類されるものの模式図である。

図4は、実施例1で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

図5は、実施例2で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

図6は、実施例5で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

図7は、実施例8で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

図8は、実施例21で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

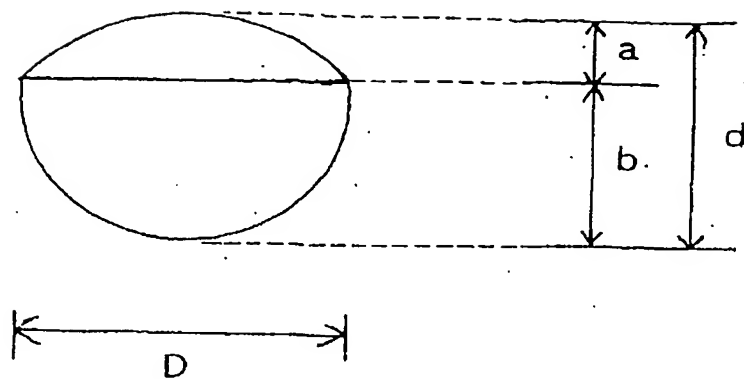
図9は、実施例25で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

図10は、実施例26で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

図11は、実施例27で得られた樹脂粒子の電子顕微鏡写真である。

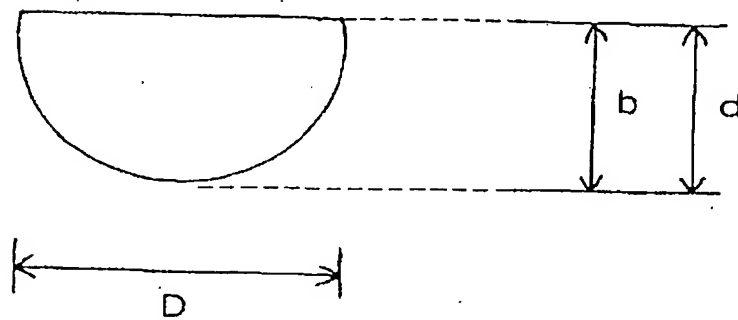
【図1】

第1図



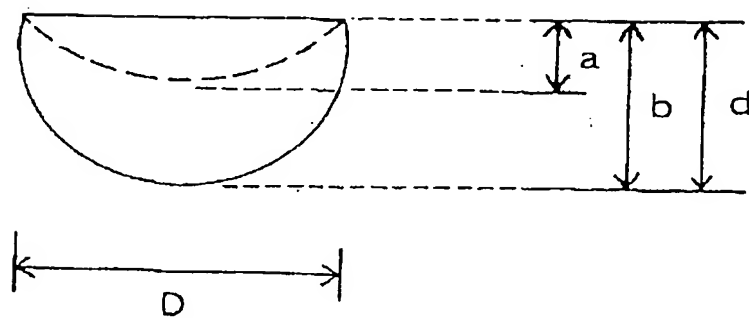
【図2】

第2図



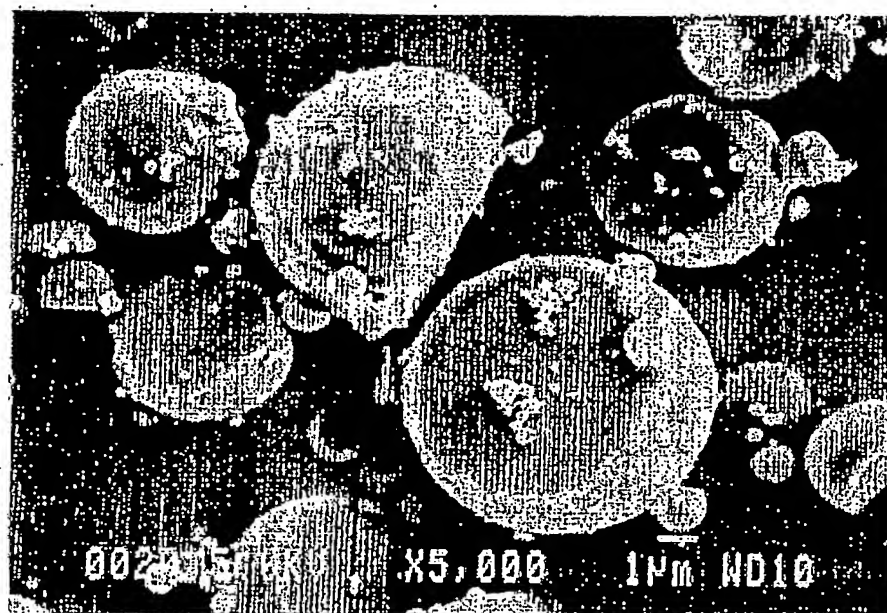
【図3】

第3図



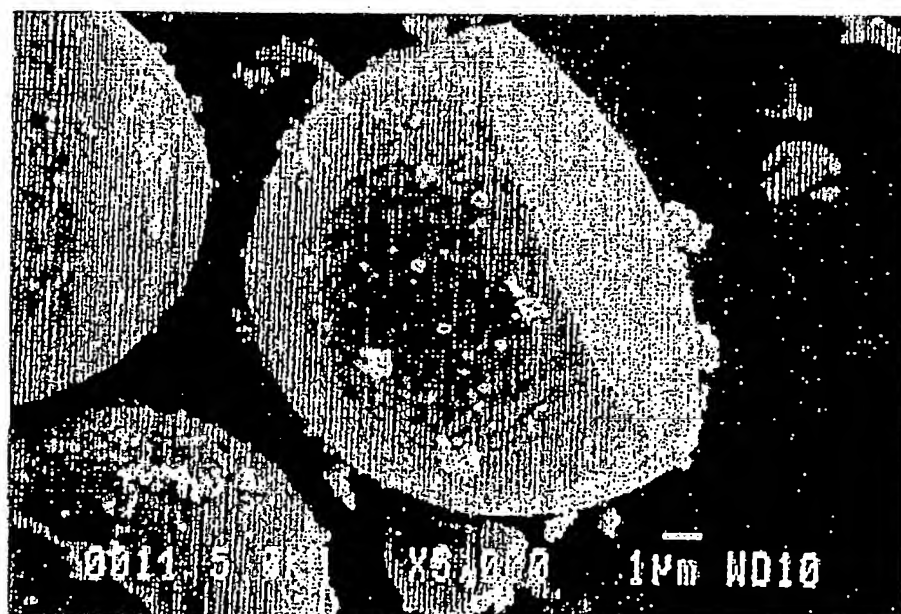
【图4】

第4图



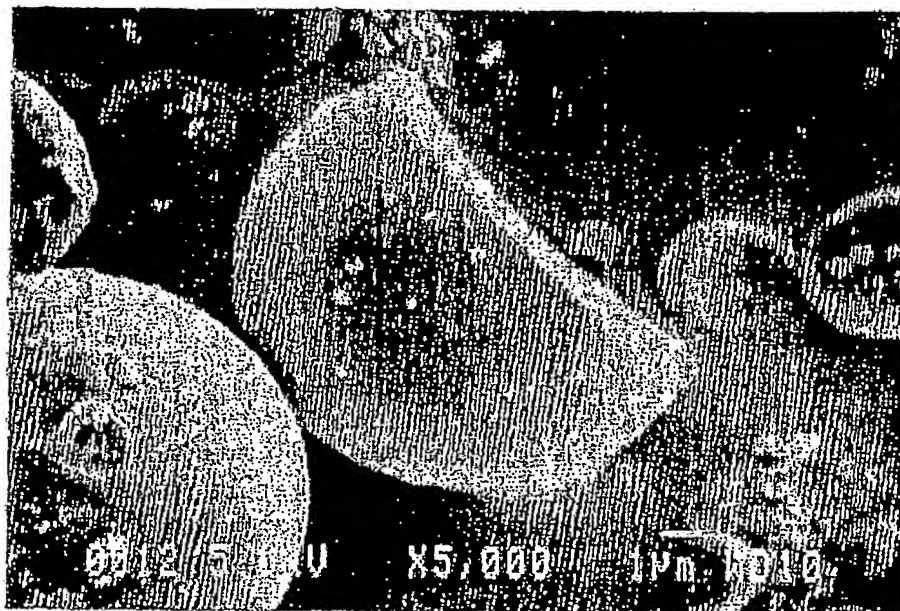
【图5】

第5图



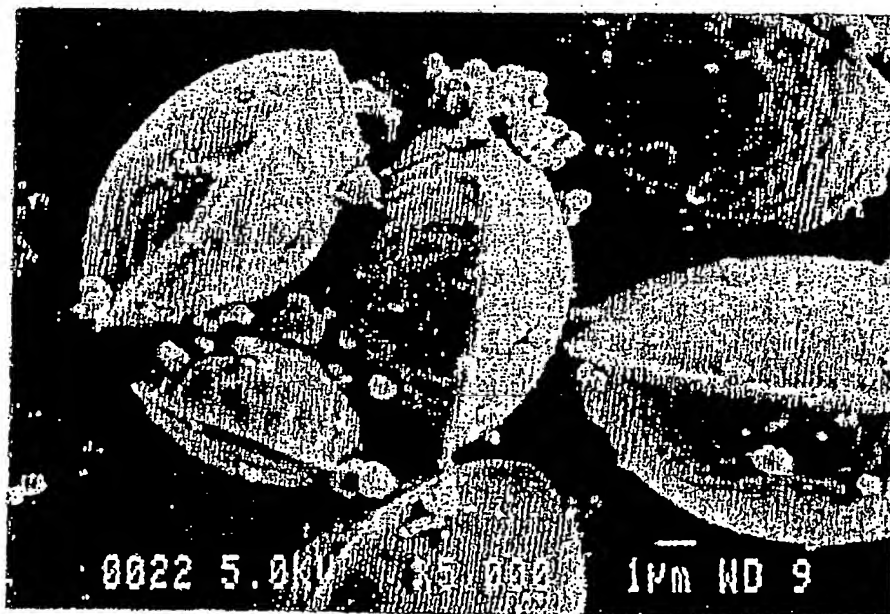
【图6】

第6图



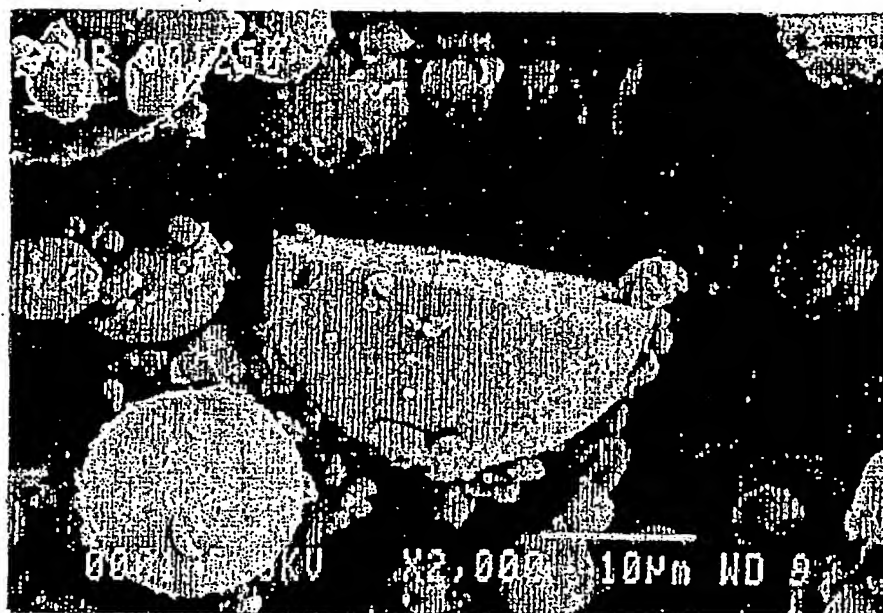
【图7】

第7图



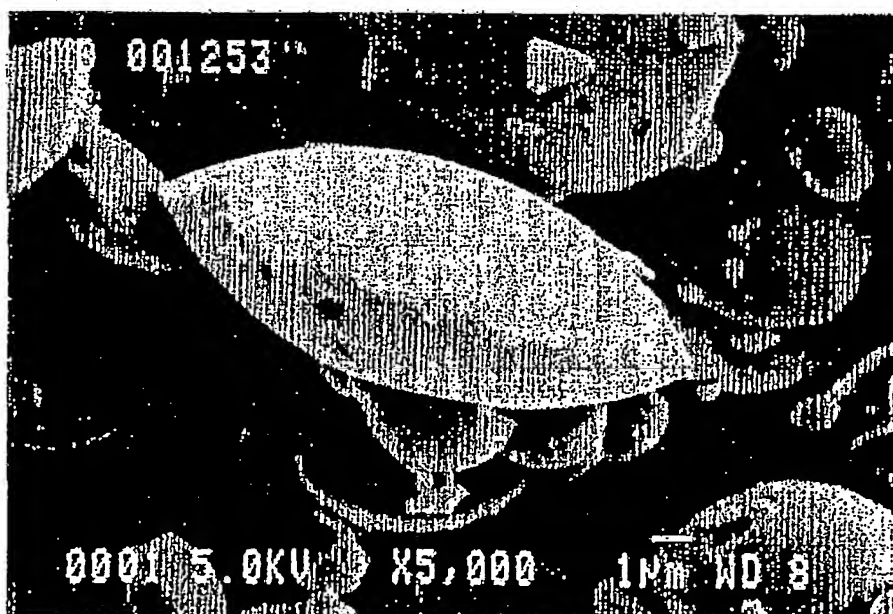
【图8】

第8图



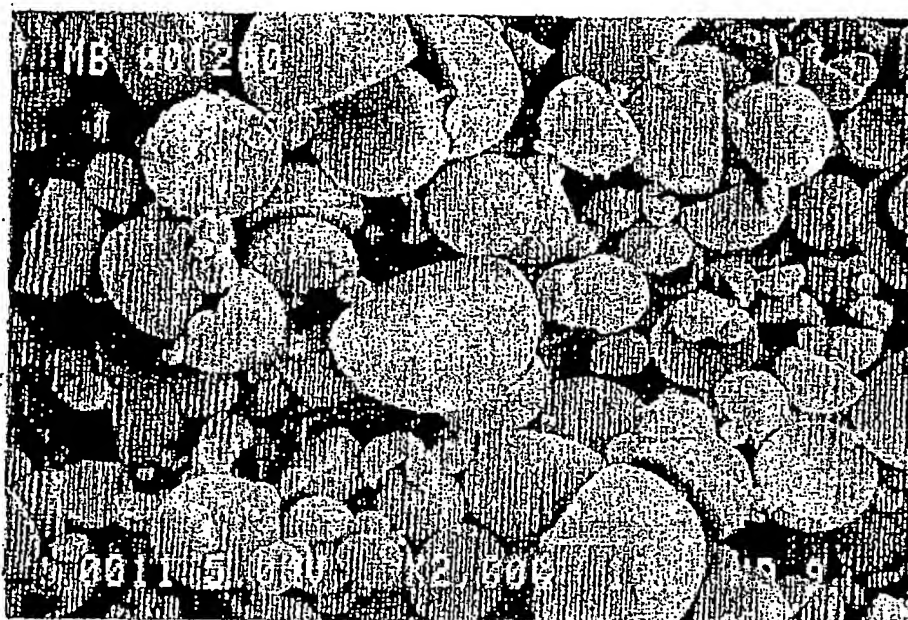
【图9】

第9图



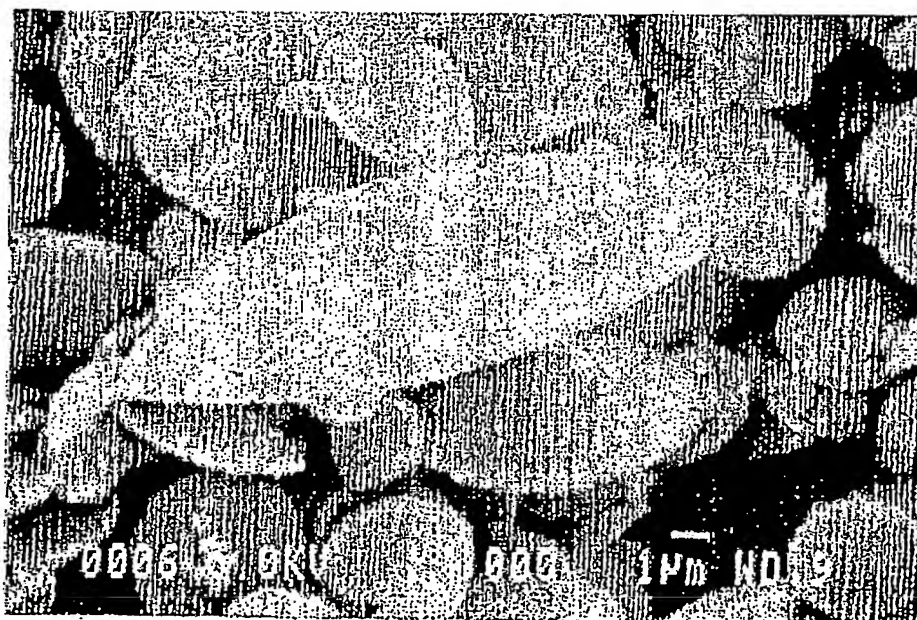
【図10】

第10図



【図11】

第11図



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の写し提出書（職権）

【提出日】平成13年8月27日（2001. 8. 27）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】（補正後）二つの凸面または一つの凸面と一つの平面とで形成され、両面の間に境界線を有し、この境界線を横方向としたときの側面図において、横方向の粒子径をD、縦方向の最大高さをdとしたとき、式：

$$0.1 \mu\text{m} \leq D \leq 500 \mu\text{m} \quad (\text{I})$$

$$0.05 \leq d/D \leq 0.8 \quad (\text{II})$$

を満たす樹脂粒子。

【請求項2】（補正後）二つの凸面で形成される請求項1に記載の樹脂粒子。

【請求項3】（補正後）一つの凸面と一つの平面とで形成される請求項1に記載の樹脂粒子。

【請求項4】削除

【請求項5】（補正後）境界線を横方向としたときの側面図において、境界線から各面までの最大距離をそれぞれaおよびb（ただし、 $0 < a < b$ ）としたとき、式：

$$0.3 \leq d/D \leq 0.8 \quad (\text{III})$$

$$0 < a/b < 0.3 \quad (\text{IV})$$

を満たす請求項1または2に記載の樹脂粒子。

【請求項6】（補正後）境界線を横方向としたときの側面図において、境界線から各面までの最大距離をそれぞれaおよびb（ただし、 $a = 0$ 、 $a < b$ ）としたとき、式：

$$0.3 \leq d/D \leq 0.8 \quad (\text{III})$$

$$a/b = 0 \quad (\text{IV}''')$$

を満たす請求項 1 または 3 に記載の樹脂粒子。

【請求項 7】境界線を横方向としたときの側面図において、境界線から各面までの最大距離をそれぞれ a および b (ただし、 $0 < a \leq b$) としたとき、式：

$$0.1 \leq d/D \leq 0.8 \quad (V)$$

$$0.3 \leq a/b \leq 1.0 \quad (VI)$$

を満たす請求項 1 または 2 に記載の樹脂粒子。

【請求項 8】(補正後)水系懸濁重合により請求項 1～3、5～7 のいずれかに記載の樹脂粒子を得ることを特徴とする樹脂粒子の製造方法。

【請求項 9】架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー 100 重量部に、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、25℃における粘度が 10～100000 cSt である疎水性の液状化合物 5～200 重量部を混合溶解し、水系懸濁重合することを特徴とする請求項 8 に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 10】疎水性の液状化合物がポリシロキサンまたは炭化水素である請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】ポリシロキサンがジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサンおよびメチルフェニルポリシロキサンから選択される 1 種以上である請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】炭化水素が流動パラフィン、ポリブテンおよびポリイソブチレンから選択される 1 種以上である請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 13】水系懸濁重合の後、疎水性の液状化合物が除去される請求項 9～12 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】蒸留または、疎水性の液状化合物は溶解するが樹脂粒子は溶解しない溶剤で洗浄することにより、疎水性の液状化合物が除去される請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】架橋剤の不存在下で、重合性ビニルモノマー 100 重量部に、この重合性ビニルモノマーと共重合性を有さず、かつ 25℃における粘度が 0.1～9 cSt である疎水性のフッ素系液状化合物 41～2000 重量部を混合溶解し、水系懸濁重合することを特徴とする請求項 8 に記載の樹脂粒子の製造方法。

【請求項 16】疎水性のフッ素系液状化合物が、1 気圧下で 2.5～200℃の沸

点を有する請求項 15 に記載の製造方法。


【請求項 17】疎水性のフッ素系液状化合物が、水素原子の一部もしくは全部がフッ素で置換された飽和炭化水素またはエーテルであり、かつフッ素含有割合が 30～90 重量%である請求項 15 または 16 に記載の製造方法。

【請求項 18】疎水性のフッ素系液状化合物が、水系懸濁重合後に蒸留または乾燥によって除去される請求項 15～17 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 19】水系懸濁重合時に難水溶性の無機化合物を分散安定剤として使用する請求項 8～18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】請求項 8～19 のいずれか 1 つに記載の製造方法により得られる樹脂粒子。

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO1/02182	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C08F2/18			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C08F2/18-2/20			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語) WPI/L			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP, 2000-38455, A (綜研化学株式会社) 8. 2月. 2000 (08. 02. 00), 特許請求の範囲, [002 6], [0027], 実施例, 図9 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 7, 8, 19, 20	
A		2, 3, 6, 9-18	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 12. 06. 01		国際調査報告の発送日 26.06.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8595 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 油科 壮一  4 J 9363 電話番号 03-35581-1101 内線 3456	

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項 (実用新案法第 48 条の 13 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.